

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182764
 (43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.CI. C08F297/08
 C08F 4/658

(21)Application number : 08-343940 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP
 (22)Date of filing : 24.12.1996 (72)Inventor : FUJII JUNICHI
 KITAJIMA YOSHIYUKI

(54) PROPYLENE-ETHYLENE BLOCK COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject copolymer capable of exhibiting excellent rigidity, heat resistance and shock resistance even in the case where an organo silicone compound used for a catalyst system remains more or less in the copolymer by reducing both the concentrations of the organo silicone compound and that of coexisting chlorine below specific amounts.

SOLUTION: This copolymer is composed of (A) 70-95wt.% polypropylene component whose isotactic pentad fraction is ≥ 0.97 and (B) 30-5wt.% propylene- ethylene copolymer whose ethylene content is 20-80mol%, and the concentrations of silicone atom and chlorine atom contained in the copolymer are each not more than 10ppm. Further, the concentration of silicon atom is calculated based on the remaining amount of an organo silicon compound used as a catalyst component, and the concentration of chlorine atom depends on the chlorine atoms in tetrachloro titanium compounds, trichloro titanium compounds in a solid titanium compound used as the catalyst component, etc. Thus, high tacticity of the polypropylene components, high rigidity corresponding to it, etc., are expected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.2004
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3657071
 [Date of registration] 18.03.2005
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-00260
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.01.2005
 [Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182764

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 F 297/08

4/658

識別記号

F I

C 08 F 297/08

4/658

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-343940

(22)出願日

平成8年(1996)12月24日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 藤井 純一

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 北島 佳幸

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54)【発明の名称】 プロピレン-エチレンブロック共重合体

(57)【要約】

【課題】剛性、耐熱性、耐衝撃性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体を得る。

【解決手段】プロピレン-エチレンブロック共重合体中のポリプロピレン成分が0.97以上の高いアイソタクチックベンタッド分率を有し、且つブロック共重合体中に含有されるケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10 ppm以下、特にケイ素原子濃度に関しては5 ppm以下であるプロピレン-エチレンブロック共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アイソタクチックペントラック分率が0.97以上であるポリプロピレン成分70~95重量%、及びエチレン含量が20~80モル%であるプロピレンとエチレンとの共重合成分30~5重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、該プロピレン-エチレンブロック共重合体中に含有されるケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10ppm以下であることを特徴とするプロピレン-エチレンブロック共重合体。

【請求項2】 固体チタン化合物、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物を触媒として使用することによりアイソタクチックペントラック分率を0.97以上とした請求項1記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体。

【請求項3】 下記成分[A]、[B]及び[C]よりなる固体チタン化合物重合触媒の存在下に重合の第一工程でポリプロピレン成分を重合し、次いで重合の第二工程でプロピレンとエチレンとの共重合成分を重合し、得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体中のケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10ppm以下となるように、固体チタン化合物1g当たりの重合量を制御することを特徴とするプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

[A] マグネシウム、四価のチタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する固体チタン化合物

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 一般式(I)で示される有機ケイ素化合物

$R^1 R^2 S i (O R')$ 、[I]

(但し、 $R^1 R^2$ 及び R' は、それぞれ同種又は異種の炭素数1~20の炭化水素基であり、 R^1 及び R' の少なくとも一方はケイ素原子に直接結合する原子が3級炭素である鎖状炭化水素又は2級炭化水素である環状炭化水素である。)

【請求項3】 固体チタン化合物1g当たりの重合量が50000g以上である請求項2記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【請求項4】 得られた重合体を炭化水素系媒体で洗浄することにより、得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体中のケイ素原子濃度を5ppm以下とする請求項2又は3記載のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なプロピレン-エチレンブロック共重合体に関する。詳しくは、ブロック共重合体中のポリプロピレン成分の高い結晶性に基づく高い剛性、耐熱性を有し、且つ耐衝撃性に優れるプロピレン-エチレンブロック共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは自動車部品、家電部品等の構造材料をはじめ、シート、フィルム等の包装材料として広く用いられている。近年、特に構造材料の分野に於いては高い剛性、耐熱性、耐衝撃性が要求されるようになり、この要求を満足するポリプロピレンのニーズが高まっている。

【0003】 ポリプロピレンの剛性、耐熱性、及び耐衝撃性等を改良する方法としては、ポリプロピレン成分に加えプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合成分を多段重合により製造したプロピレンブロック共重合体を用いる方法が知られており、従来多くの提案がなされている。例えば、特公昭36-15284公報、特公昭38-14834公報、特開昭53-35788公報、特開昭53-35789公報、特開昭56-35789公報等が挙げられる。これによりポリプロピレンの耐衝撃性はある程度改善されるものの、反面、剛性および耐熱性の低下が著しく、剛性、耐熱性、及び耐衝撃性を同時に満足するには達していなかった。

【0004】 一方、高い剛性と高い衝撃性を兼ね備えたプロピレンブロック共重合体についても種々の提案がなされている。例えば、特開昭61-252218号公報には、固体チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ケイ素化合物からなる触媒成分を用いることにより、重合の第一工程に於いてプロピレンの単独重合を施し、次いで第二工程に於いてプロピレンとエチレンの共重合を行って得られたブロック共重合体が優れた剛性と耐熱性及び耐衝撃性を示すことが開示されている。

【0005】 更に、特開平4-202506号公報には特定のモノマーを用いて予備重合された固体チタン化合物と有機アルミニウム化合物及び特定の有機ケイ素化合物からなる触媒の存在下に、重合の第一工程に於いてプロピレンの単独重合を施し、次いで第二工程に於いてプロピレンとエチレンの共重合を行うことで、上記の課題を解決できることが示されている。

【0006】 このように従来技術に開示された高剛性、高衝撃強度のプロピレンブロック共重合体の製造方法にあっては、固体チタン化合物、有機アルミニウム化合物、更に電子供与体化合物として有機ケイ素化合物を用いた高立体規則性の触媒系が広く用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、プロピレンブロック共重合体の剛性を十分に高めるためには電子供与体化合物である有機ケイ素化合物が比較的多量に用いられ、このために重合活性が低下するばかりか、重合体中に該有機ケイ素化合物が多量に残存していた。

【0008】 かかる重合体中に残存した有機ケイ素化合物の影響について、特開平8-151407号公報には、残存した有機ケイ素化合物が、シロキサン化合物などを生成することで製品の物性、特に剛性の面で悪影響を及ぼし、重合体が本来有する剛性に比べ約10%程度

低下することが示されている。そして、上記方法においては、上記有機ケイ素化合物の影響を防止するために、電子供与体化合物として有機ケイ素化合物に代えて特定の含酸素炭化水素化合物を用いることが示されている。

【0009】かかる手段により有機ケイ素化合物の残存によるポリプロピレンの剛性の低下は解決されているが、得られる重合体の立体規則性をある程度犠牲にするものであり、ポリプロピレンの立体規則性に関して未だ改良の余地があった。

【0010】従って、本発明の目的は、ポリプロピレン成分の高い立体規則性と該立体規則性に見合う高い剛性と耐衝撃性を併せ有し、且つ耐衝撃性のバランスに優れるプロピレン-エチレンブロック共重合体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決すべくプロピレン-エチレンブロック共重合体について鋭意検討を行った。その結果、電子供与体として有機ケイ素化合物を使用した触媒系によって得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体において、有機ケイ素化合物が多少残存する状態でも、該有機ケイ素化合物の量を特定量以下に減少させ、且つ該有機ケイ素化合物と共存する塩素濃度を特定量以下に低減させることにより、有機ケイ素化合物が、シロキサン化合物などを生成することによって製品の物性、特に剛性の低下を引き起こす現象を極めて効果的に防止し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、アイソタクチックペンタッド分率が0.97以上であるポリプロピレン成分70～95重量%、及びエチレン含量が20～80モル(mo 1)%であるプロピレンとエチレンの共重合成分30～5重量%からなるプロピレン-エチレンブロック共重合体であって、該プロピレン-エチレンブロック共重合体中に含有されるケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10 ppm以下であることを特徴とするプロピレン-エチレンブロック共重合体である。

【0013】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体は、ポリプロピレン成分とプロピレンとエチレンの共重合体成分より構成される。

【0014】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体中のポリプロピレン成分とは、プロピレンの単独重合体及びプロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンが5mo 1%未満の共重合体を総称するものである。上記プロピレン以外の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルベンテン-1、1-オクテン、ビニルシクロヘキセン等が挙げられる。

【0015】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体中のポリプロピレン成分の立体規則性は、 ^{13}C -NMRによって求められたアイソタクチックペンタッド

分率の測定に於いて、0.97以上であり、好ましくは、0.98以上である。また、室温p-キシレン可溶分量の測定に於いては、その可溶分量が1.0重量%以下、好ましくは、0.5重量%以下である。ポリプロピレン成分のアイソタクチックペンタッド分率が0.97未満の場合は得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体の物性、特に剛性、耐熱性が不十分となる。

【0016】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体中の共重合成分とはエチレン含量が20～80mo 1%であるプロピレンとエチレンとの共重合体である。共重合体成分のエチレン含量が20mo 1%未満及び80mo 1%を超える場合は、得られるプロピレン-エチレン共重合体の物性、特に耐衝撃性が不十分となる。本発明の共重合体成分中の好ましいエチレン含量は25～75mo 1%である。

【0017】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の上記ポリプロピレン成分と共重合成分の割合はそれぞれ70～95重量%、30～5重量%の範囲である。ポリプロピレン成分が70重量%未満の場合は、得られるプロピレン-エチレン共重合体の物性、特に剛性、耐熱性が不十分となり、一方、95重量%を超える場合は耐衝撃性が不十分となる。本発明の好ましいポリプロピレン成分の割合は80～95重量%の範囲である。

【0018】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体中に含有されるケイ素原子濃度は、触媒成分として用いられる有機ケイ素化合物の残存量に基づくものである。

【0019】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の本来の性能を十分に発揮させるためには、重合体中に含有されるケイ素原子濃度は10 ppm以下であることが、後で詳細に説明する塩素原子濃度との組み合わせにおいて重要である。

【0020】即ち、上記ケイ素原子濃度が10 ppmを超える場合は、該塩素原子濃度を満足する場合でも、プロピレン-エチレンブロック共重合体の本来の性能、とりわけ剛性が十分に発揮されない。より好ましいケイ素原子濃度は、5 ppm以下である。

【0021】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合中に含有される塩素原子濃度は、触媒成分として用いられる固体チタン化合物中の四塩化チタン化合物、三塩化チタン化合物中の塩素原子、または、下記に詳述するように担持型固体チタン化合物の担体として用いられる塩化マグネシウムのような担体成分に基づく塩素原子、更に、有機アルミニウム化合物として、塩素原子を含有するハロゲン化有機アルミニウム化合物成分に基づく塩素原子が関与する。

【0022】本発明におけるプロピレン-エチレンブロック共重合体の本来の性能を十分に発揮させるために、重合体中に含有される塩素原子濃度が10 ppm以

下である事が重要である。即ち、重合体中に含有される塩素原子濃度が10 ppmを超える場合は、重合体中に有機ケイ素化合物がわずかに残存する場合でも塩素原子成分の存在下に、加水分解反応が起こり、更に分子間縮合反応によるシロキサン化合物が形成されることにより、重合体の剛性が低下し、同時に得られる重合体の剛性、例えば製品のロット間での剛性にバラツキを生じ安定的な高剛性の再現が困難となる。上記のことを勘案すると、より好ましい塩素原子濃度は、5 ppm以下である。

【0023】上記重合体中の塩素原子が有機ケイ素化合物に影響を与えることは、本発明者らの知見により初めて明らかになったものであり、かかる構成により、高剛性を達成するため極めて効果的な有機ケイ素化合物の使用が可能となり、ポリプロピレン成分の高結晶性と共に、これに見合う高剛性の発現を可能とした。

【0024】本発明において、触媒成分に基づくその他の原子の濃度については特に限定されないが、通常は、チタン原子濃度が2 ppm以下、好ましくは、1 ppm以下であり、また、マグネシウム原子は通常10 ppm以下、好ましくは8 ppm以下である。本発明に於ける上記した重合体中の原子濃度の測定は、蛍光X線により求められた値である。

【0025】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体は、より高い剛性を發揮するために、種々の結晶核剤、または無機フィラー等の添加剤を配合することもできる。

【0026】また、本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体のメルトフローレイトは、一般に、0.1～300 g/10分の範囲である。0.1 g/10分未満、また、300 g/10分を超えた場合には、成形性が困難となり、プロピレン-エチレンブロック共重合体の本来の性能が達成されない。本発明のメルトフローレイトの好ましい範囲は、0.5～200 g/10分の範囲である。

【0027】本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法は特に制限されるものではなく、共重合体中のポリプロピレン成分が上記に示された特定のアイソタクチックペントッド分率を有し、共重合体中に含有されるケイ素原子と塩素原子の濃度をそれぞれ10 ppm以下に制御する方法であれば如何なる方法が採用できる。

【0028】代表的な製造方法を例示すれば、下記の方法が好適である。

【0029】即ち、下記成分【A】、【B】及び【C】よりなる固体チタン化合物重合触媒の存在下に重合の第一工程でポリプロピレン成分を重合し、次いで重合の第二工程でプロピレンとエチレンとの共重合成分を重合し、得られる共重合体中のケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10 ppm以下となるように、固体チタン

化合物1 g当たりの重合量を制御するプロピレン-エチレンブロック共重合体の製造方法である。

【0030】【A】マグネシウム、四価のチタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分として含有する固体チタン化合物

【B】有機アルミニウム化合物

【C】一般式(I)で示される有機ケイ素化合物

R¹R²Si(OR³)₂ (I)

(但し、R¹R²及びR³は、それ同種又は異種の炭素数1～20の炭化水素基であり、R¹及びR²の少なくとも一方はケイ素原子に直接結合する原子が3級炭素である鎖状炭化水素又は2級炭化水素である環状炭化水素である。)

本発明において、上記の固体チタン化合物は、マグネシウム、四価のチタン、ハロゲン、及び電子供与体を必須成分として含有するものであれば、公知のものが特に制限なく使用される。かかる固体チタン化合物の製法は、これまでに数多くの提案がなされており、本発明においてはこれら公知の方法で得られた固体チタン化合物が何ら制限なく使用される。例えば、テトラハロゲン化チタン等のチタン化合物をマグネシウム化合物と共に電子供与体の存在下に共粉碎する方法、又は、溶媒中でチタン化合物、マグネシウム化合物及び電子供与体を接触させる方法等が挙げられる。

【0031】これらの固体チタン化合物の調製方法は、詳細には、特開昭56-155206号公報、同56-136806、同57-34103、同58-8706、同58-83006、同58-138708、同58-183709、同59-219311、同60-81208、同60-81209、同60-186508、同60-192708、同61-211309、同61-271304、同62-15209、同62-11706、同62-72702、同62-104810等に開示されている。

【0032】上記した固体チタン化合物の調製に用いられるチタン化合物は、4価のチタン化合物が用いられる。かかる4価のチタン化合物としては、テトラハロゲン化チタン、テトラアルコキシチタン、トリハロゲン化アルコキシチタン、ジハロゲン化ジアルコキシチタン及びハロゲン化トリアルコキシチタン類等を用いることができる。このような化合物の具体的例としては、テトラクロロチタン、テラブロムチタン、テトラヨードチタン、テトラメトキシチタン、テラエトキシチタン、テラノーブロボキシチタン、テラ*i*-ブロボキシチタン、テラ*n*-ブトキシチタン、テラ*i*-ブトキシチタン、テラ*n*-ヘキシルオキシチタン、テラ*n*-オクチルオキシチタン、トリクロロエトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、トリエトキシクロロチタン、トリクロロ*n*-ブトキシチタン、ジクロロジ*n*-ブトキシチタン、トリ*n*-ブトキシクロロチタン等を用いること

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

ができる。

【0033】また、上記した固体チタン化合物の調製に用いられるマグネシウム化合物は、塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム、マグネシウムジエトキシド等のアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩類等を用いることができる。

【0034】更に、該固体チタン化合物の調製に用いられる電子供与体は、アルコール類、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸ハライド、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等を挙げることができる。

【0035】これらの中でも有機酸エステルが好ましく、更には分子内に2個以上のエステル結合を有する化合物が特に好ましい。

【0036】このような、分子内に2個以上のエステル結合を有する化合物としては、具体的には、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、 α -メチルグルタル酸ジソブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル、 β -メチルグルタル酸ジソブロピル、エチルコハク酸ジアルリル、フマル酸ジ-2-エチルヘキシル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジオクチルなどの脂肪族ポリカルボン酸エステル、1、2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、1、2-シクロヘキサンカルボン酸ジソブチル、テトラヒドロフタル酸ジエチル、ナジック酸ジエチルのような脂環族ポリカルボン酸エステル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸エチルイソブチル、フタル酸ジn-ブロピル、フタル酸ジイソブロピル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジネオベンチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジフェニル、ナフタリンジカルボン酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル、トリメット酸トリエチル、トリメット酸ジブチルなどの芳香族ポリカルボン酸エステル等を挙げることができる。

【0037】また、分子内に2個以上のエステル結合を有する化合物の他の例としては、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジソブチル、セバシン酸ジイソブロピル、セバシン酸ジn-ブチル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等の長鎖ジカルボン酸のエステルなどを挙げることができる。

【0038】これらの中で、フタル酸エステル類を用いることが、本発明の効果において有効であるために好ましい。

【0039】本発明において、固体チタン化合物重合触媒を構成する有機アルミニウム化合物は、ハロゲン原子を実質的に持たない有機アルミニウム化合物が高い重合活性を達成するため好適に使用される。上記ハロゲン原子を実質的に持たない有機アルミニウム化合物としては、公知のものが使用される。例えば、下記一般式(I)

10 I] で示されるトリアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0040】R₁A₁ (II)
(但し、Rは炭素数1~10の飽和炭化水素基である。)

前記一般式(II)中、Rは炭素数1~10の飽和炭化水素基である。炭素数1~10の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基等の鎖状アルキル基および環状アルキル基が挙げられる。

【0041】そのうち、特に好適に使用できるトリアルキルアルミニウム化合物を具体的に例示すると、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-nプロピルアルミニウム、トリ-nブチルアルミニウム、トリ-iブチルアルミニウム、トリ-nヘキシルアルミニウム、トリ-nオクチルアルミニウム、トリ-nデシルアルミニウム等が挙げられる。

【0042】また、前記固体チタン触媒とハロゲン原子を実質的に持たない有機アルミニウム化合物との使用割合は特に制限されない。一般には、固体チタン触媒中のTi原子に対し該有機アルミニウム化合物中のA₁原子がA₁/Ti(モル比)で10~1000であることが好ましく、特に、20~500であることが好ましい。

【0043】また、本発明の固体チタン化合物重合触媒には、その特性を著しく低下させない範囲で、他の成分を含有することができる。例えば、後記の固体チタン触媒の調製において不可避的に含有されるハロゲン化有機アルミニウム化合物、固体チタン化合物の調製において生成した化合物等の成分が挙げられる。

【0044】本発明で用いられる有機ケイ素化合物は、下記の一般式(I)で示される化合物が何ら制限無く使用される。

【0045】R¹R²Si(OR³)₂ (I)

(但し、R¹R²及びR³は、それぞれ同種又は異種の炭素数1~20の炭化水素基であり、R¹及びR²の少なくとも一方はケイ素原子に直接結合する原子が3級炭素である鎖状炭化水素又は2級炭化水素である環状炭化水素である。)

上記の炭素数1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ベンチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、および後述するようなシクロベンチル基、アルキル基置換シクロベンチル基、シクロヘキシル基、アルキル基置換シクロヘキシル基、t-ブチル基、t-アミル基等が挙げられる。

【0046】また、ケイ素原子に直結する原子が3級炭素である鎖状炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基などが挙げられる。また、ケイ素原子に直結する原子が2級炭素である環状炭化水素基としては、シクロベンチル基、2-メチルシクロベンチル基、3-メチルシクロベンチル基、2-エチルシクロベンチル基、2-n-ブチルシクロベンチル基、2, 3-ジメチルシクロベンチル基、2, 4-ジメチルシクロベンチル基、2, 5-ジメチルシクロベンチル基、2, 3-ジエチルシクロベンチル基、2, 3, 4-トリメチルシクロベンチル基、2, 3, 5-トリメチルシクロベンチル基、2, 3, 4-トリエチルシクロベンチル基、テトラメチルシクロベンチル基、テトラエチルシクロベンチル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、2, 3-ジメチルシクロヘキシル基、2, 4-ジメチルシクロヘキシル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、2, 6-ジメチルシクロヘキシル基、2, 3-ジエチルシクロヘキシル基、2, 3, 4-トリメチルシクロヘキシル基、2, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、2, 4, 5-トリメチルシクロヘキシル基、2, 3, 4-トリエチルシクロヘキシル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロヘキシル基、2, 3, 4, 6-テトラエチルシクロヘキシル基、2, 3, 4-テトラメチルシクロヘキシル基、ベンタメチルシクロヘキシル基、ベンタエチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

【0047】上記有機ケイ素化合物を具体的に例示するところの通りである。例えば、ジt-ブチルジメトキシラン、t-ブチルエチルジメトキシラン、ジt-アミルジメトキシラン、ジシクロベンチルジメトキシラン、ジシクロヘキシルジメトキシラン、ジ(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(3-メチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2-エチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 3-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 4-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 5-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 3-ジエチルシクロベンチル)ジメトキシラン、

シ、ジ(2, 3, 4-トリメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 5-トリメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4-トリエチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(テトラメチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(テトラエチルシクロベンチル)ジメトキシラン、ジ(2-メチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(3-メチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(4-メチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2-エチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3-ジメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 4-ジメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 5-ジメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 6-ジメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3-ジエチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4-トリメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 6-トリメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 4, 5-トリメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 4, 6-トリメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4-テトラメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4, 5-テトラエチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4, 6-テトラエチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 5, 6-テトラメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(2, 3, 4, 5-テトラエチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(ベンタメチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、ジ(ベンタエチルシクロヘキシル)ジメトキシラン、t-ブチルメチルジメトキシラン、t-ブチルエチルジメトキシラン、t-アミルメチルジメトキシラン、シクロベンチルメチルジメトキシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシランなどを挙げることができる。中でも、シクロヘキシルメチルジメトキシラン、ジシクロベンチルジメトキシラン、t-ブチルエチルジメトキシラン等が好ましい。

【0048】また、該有機ケイ素化合物の使用量は特に制限されるものではないが、固体チタン化合物中のTi原子に対し有機ケイ素化合物中のSi原子がSi/Ti(モル比)で0.01～1.00となる量で使用することが好ましく、さらに0.05～1.0となる量で使用することが好ましい。

【0049】本発明では、上記の固体チタン化合物成分を、後記する予備重合というマイルドな条件下で、有機アルミニウム化合物、及び電子供与体化合物の存在下にオレフィンの予備重合を行うことができる。

【0050】オレフィンの予備重合条件は、上記の効果が認められる限り、公知の条件が特に制限なく採用される。

【0051】一般には、予備重合で使用される上記有機アルミニウム化合物は、前記一般式〔II〕で示されるトリアルキルアルミニウムを何等制限なく用いることができる。また、上記予備重合で用いられる有機アルミニウム化合物の使用量は特に制限されるものではないが、一般に固体チタン化合物成分中のTi原子に対し有機アルミニウム中のAl原子がAl/Ti(モル比)で1～100であることが好ましく、さらに3～10であることが好ましい。

【0052】尚、上記予備重合においては、上記有機アルミニウム化合物の作用を著しく阻害しない範囲で、ハロゲン化有機アルミニウム化合物のような他の有機アルミニウム化合物が存在していても良い。

【0053】また、上記予備重合においては、固体チタン化合物成分及び有機アルミニウム化合物に加え、得られる固体チタン触媒がポリプロピレン成分に与える立体規則性を制御するために、必要に応じて、エーテル、アミン、アミド、含硫黄化合物、ニトリル、カルボン酸、酸アミド、酸無水物、酸エチル、有機ケイ素化合物などの電子供与体を共存させることができる。中でも有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。かかる有機ケイ素化合物としては、前記一般式〔I〕で示された化合物と同じものを使用することができるが、その他、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブロビルジメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ベンズルトリエトキシシラン、イソプロビルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシランなども使用することができる。また、上記化合物の複数を同時に用いることもできる。

【0054】予備重合で用いられる上記有機ケイ素化合物の使用量は特に制限されるものではないが、一般には固体チタン化合物成分中のTi原子に対しSi/Ti(モル比)で0.1～10であることが好ましく、更に0.5～5であることが好ましい。

【0055】また、予備重合でのオレフィンの重合量は、固体チタン化合物成分1g当たり0.1～100g、好ましくは1～100gの範囲であり、工業的には2～50gの範囲が好適である。予備重合で用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の直鎖状オレフィンが挙げられる。

【0056】この場合、上記のオレフィンを2種類以上

同時に使用することも可能であり、予備重合を段階的に行うことにより、各段階で異なるオレフィンを用いることもできる。得られる重合体の立体規則性の向上を勘案すると、特定の一一種のオレフィンを90モル%以上用いることが好ましい。また、予備重合で水素を共存させることも可能である。

【0057】上記予備重合は、重合速度0.001～1.0g-ポリマー/g-触媒・分の範囲で行なうことが好ましく、かかる重合速度を達成するため、通常、スラリー重合が最も好適に採用される。この場合、溶媒として、ヘキサン、ヘブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族炭化水素もしくは芳香族炭化水素を単独で、又はこれらを併用して用いることができる。

【0058】スラリー重合における温度は、一般に-20～100°C、特に0～60°Cが好ましく、予備重合を多段階に行なう場合には各段で異なる温度の条件下で行ってもよい。また、重合時間は、重合温度及び重合量に応じ適宜決定すればよい。更に、重合圧力は限定されるものではないが、一般に大気圧～5kg/cm²程度である。

【0059】また、上記予備重合は、回分、半回分、連続のいずれの方法で行ってもよい。

【0060】以上スラリー重合による予備重合方法について説明したが、気相重合、無溶媒重合によって予備重合を実施することも可能である。

【0061】上記予備重合により固体チタン触媒を得た後、該固体チタン触媒は、ヘキサン、ヘブタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族炭化水素もしくは芳香族炭化水素を単独で又は混合して使用して洗浄することが、より高い重合活性を有するオレフィン重合用触媒を得るために好ましい。かかる洗浄回数は通常の場合5～6回が好ましい。

【0062】以上的方法によって得ることができる固体チタン化合物と有機アルミニウム化合物と特定の有機ケイ素化合物よりなる固体チタン化合物重合触媒を使用してポリプロピレン成分、及びプロピレンとエチレンとの共重合成分を重合(本重合)する条件は、公知の方法を採用することができるが、一般的には次の条件が好ましい。

【0063】本発明のプロピレンブロック共重合体の製造においては、第一工程でポリプロピレン成分を重合し、第二工程でプロピレンとエチレンとの共重合成分を重合することが好ましい。更に第一工程及び第二工程の重合をそれぞれ条件の異なる二段以上に分けて行なうこともできる。

【0064】本重合の第一工程における重合速度は、一般に、10～1000g-ポリマー/g-触媒・分、好ましくは、50～700g-ポリマー/g-触媒・分の範囲に調節することが望ましい。

【0065】本重合の第一工程、第二工程の重合温度は、それぞれ20~200°C、好ましくは50~150°Cであり、分子量調節剤として水素を共存させることもできる。本重合は、第一工程、第二工程でそれぞれスラリー重合、無溶媒重合、及び気相重合が適用でき、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法でもよく、更に重合の第一工程、第二工程のそれぞれを条件の異なる2段以上に分けて行うこともできる。

【0066】重合時間は、上記重合温度、重合様式を勘案して適宜決定されればよいが、通常は、2時間から8時間、好ましくは、3時間から6時間の範囲で設定されればよく、第一工程と第二工程の時間割合は、本発明のプロピレン-エチレンブロック共重合体のポリプロピレン成分と共重合成分の構成割合を満足させる範囲で適宜決定することができる。また、本重合の第二工程ではエチレンの供給量を適宜決定することができるが、通常はプロピレンとエチレンの比率がモル比で90/10~30/70の範囲に設定されることが好ましい。

【0067】上記の本重合において、得られるプロピレン-エチレンブロック共重合体中のケイ素原子濃度と塩素原子濃度がそれぞれ10 ppm以下となるように制御するには、触媒の使用量にもよるが、一般に、重合量をチタン化合物1g当たり50000g以上、好ましくは、60000g以上とすることが好ましい。

【0068】また、本重合によって得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体中に残存するケイ素原子濃度及び塩素原子濃度は、更に減少することができる、特に、ケイ素原子濃度を減少させるために、次のような洗浄操作を施すことが好ましい。

【0069】例えば、
イ) 重合終了後、重合槽中に新たな液体プロピレンを追加し、十分攪拌した後静置し重合体粒子を沈降させ、液体プロピレンを重合槽上部よりノズルで抜き取る方法。
【0070】ロ) 重合体スラリーを液体サイクロンに通し、有機ケイ素化合物を含む液体プロピレンの多くを重合槽に再循環させ、重合体粒子が濃縮されたスラリーをフラッシュタンク、蒸発槽に送って液体プロピレン及び不活性炭化水素溶媒等を蒸発させる方法。

【0071】ハ) 重合体スラリーを向流洗浄塔の上部より入れ、下部より新たな液体プロピレンまたは炭素数7以下の比較的蒸発し易い不活性炭化水素を供給して、重合体粒子を沈降させながら洗浄し分離する方法。

【0072】ニ) 重合体スラリーの全量を蒸発槽に送り、フラッシュさせた後、炭素数7以下の不活性炭化水素溶媒または液体プロピレンで洗浄した後、液体部分を分離する方法。

【0073】上記方法により、重合体中のケイ素原子濃度を5 ppm以下にまで低減することが可能であり、かかる範囲に調整することにより、本発明の効果を一層向上せしめることができる。

【0074】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明によれば、プロピレン-エチレンブロック共重合体中のポリプロピレン成分が高い立体規則性を有し、高い結晶性に見合う高い剛性と耐熱性を有し、且つ耐衝撃性に優れるプロピレン-エチレンブロック共重合体が提供される。また、本発明によれば、上記特性を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体を安定して製造することが可能な製造方法をも提供される。

【0075】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例において用いた測定方法について説明する。

【0076】(1) メルトインデックス(以下、MIと略す)
ASTM D-1238に準拠した。

【0077】(2) 重合体中に残存するケイ素原子濃度と塩素原子濃度の測定

20 ポリマー約10gを230°Cでプレスを行い、円盤状のシートを作成した後、理学電気社製全自動蛍光X線分析装置システム3080を用い測定を行った。

【0078】(3) ベンタッド分率

A. Zambelli等によってMacromolecules, 6, 925 (1973)に発表されている方法、すなわち¹³C-NMRを用いポリマー分子鎖中の連続したモノマー5個のアイソタクチックに結合した分率を求めた。測定はJEOL GSX-270を用いてパルス幅90°、パルス間隔15秒、積算10000回で行った。ピークの帰属はMacromolecules, 8, 697(1975)に従って行った。

【0079】(4) p-キシレン可溶分

ポリマー1gをp-キシレン100mlに加え攪拌しながら120°Cまで昇温した後、更に30分攪拌を続け、ポリマーを完全に溶かした後、p-キシレン溶液を23°C、24時間放置した。析出物は濾別し、p-キシレン溶液を完全に濃縮することで可溶分を得た。

【0080】室温p-キシレン可溶分(%) = (p-キシレン可溶分(g) / ポリマー1g) × 100

で表される。

40 【0081】(5) 曲げ弾性率(以下、Fmと略す。)
ASTM D790に準拠した。

【0082】(6) 荷重たわみ温度

JIS K7207に準拠した。

【0083】(7) アイソット衝撃強度

JIS K7203に準拠し、ノッチ付きで測定した。

【0084】(6) 変動係数

Fm、荷重たわみ温度、アイソット衝撃強度についてそれぞの平均値に対する標準偏差の百分率を示した。

【0085】実施例1

50 【固体チタン化合物の調製】固体チタン化合物の調製法

は、特開昭58-83006号公報の実施例1の方法に準じて行った。

【0086】即ち、無水塩化マグネシウム0.95g (10mmol)、デカン10ml、及び2-エチルヘキシリアルコール4.7ml (30mmol)を125°Cで2時間加熱攪拌した。この溶液中に無水フタル酸0.55g (6.75mmol)を添加し、125°Cにて更に1時間攪拌混合を行い均一溶液とした。室温まで冷却した後、-20°Cに保持された四塩化チタン40ml (0.36mol)中に1時間にわたって全量滴下した。その後、この混合溶液の温度を2時間かけて110°Cに昇温し、110°Cに達したところでジイソブチルフタレート0.54mlを添加し、これより2時間110°Cにて攪拌下に保持した。2時間の反応終了後、濾過し固体部を採取し、この固体部を200mlのTiC14にて再懸濁させた後、再び110°Cで2時間の加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、デカン及びヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで十分洗浄した。固体チタン化合物の組成はチタン2.1重量%、塩素5.7重量%、マグネシウム18.0%、及びジイソブチルフタレート21.9重量%であった。

【0087】【予備重合】N₂置換を施した内容積11のオートクレーブに、精製n-ヘキサン200ml、トリエチルアルミニウム50mmol、ジシクロベンチルジメトキシシラン10mmol及び固体チタン化合物成分をTi原子換算で5mmol装入した後、プロピレンを固体チタン触媒成分1gに対し約2gとなるように30分間連続的にオートクレーブに導入した。なお、この間の温度は10°Cに保持した。30分後に反応を停止し、オートクレーブ内をN₂で充分に置換した。得られたスラリーの固体部分を精製n-ヘキサンで4回洗浄し、固体チタン触媒を得た。該固体チタン触媒を分析した結果、固体チタン化合物成分1gに対し2.1gのプロピレンが重合されていた。

【0088】【本重合】

(1) ポリプロピレン成分の重合

N₂置換を施した内容積400lの重合槽に、プロピレンを100kgを加え、トリエチルアルミニウム75mmol、ジシクロベンチルジメトキシシラン37.5mmol、更に水素ガスを装入した後、重合槽の内温を65°Cに昇温し、上記予備重合で得られた固体チタン触媒をTi原子として0.25mmol装入した。続いて重合槽の内温を70°Cまで昇温し4時間の重合を行った。重合終了後、未反応プロピレンガスを除去し、ポリプロピレン成分を得た。この段階の収量は34.2kgであった。得られたポリプロピレン成分は、ペントッド分率を測定した。

【0089】結果を表1に示した。

【0090】(2) プロピレン-エチレン共重合成分の

重合

上記のポリプロピレン成分を15kg計量し、N₂置換を施した内容積440lの気相用重合槽に移送した。重合槽内の温度を70°Cに昇温し、重合槽内にエチレンとプロピレンガスを気相中のガス濃度が35/65(モル比)となるように連続的に供給した。また同時に水素ガスを供給した。70°Cで2時間の重合を行った。重合終了後、重合停止剤としてメタノール50mlを加え反応を停止させ未反応のモノマーガスを除去した。得られた

10 プロピレン-エチレンブロック共重合体の収量は、17.6kgであり、即ち、全重合体に占めるプロピレン-エチレン共重合体成分の割合は、15wt%であった。従って、全重合体の重合倍率は、67000kg-PP/g-catである。また、プロピレン-エチレン共重合体成分中のエチレン含量は、該重合割合と得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体のエチレン含量の測定から計算により求めた。次いで、得られたプロピレン-エチレンブロック共重合体のポリマーを洗浄槽に移送し、液体プロピレンを50kg加え、1時間攪拌20した後、静置し重合体粒子を沈降させ、液体プロピレン部分を槽上部より取り付けられた抜き出しノズルで抜き取った。槽中の重合体スラリーはフラッシュタンクへ送り、液体プロピレンと分離させ、白色顆粒状の重合体を得た。上記重合体に酸化防止剤を添加し、十分混合した後造粒機によりベレット状とした。なお、本実施例では、本重合の操作を5回実施し、5ロットについての物性の評価を行った。結果を表1、表2に示した。

【0091】実施例2

実施例1の本重合で用いたジシクロベンチルジメトキシシランの代わりにt-ブチルエチルジメトキシシランを用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0092】実施例3

実施例1の予備重合で用いたジシクロベンチルジメトキシシランの代わりにt-ブチルエチルジメトキシシランを25mmol用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0093】実施例4

【固体チタン化合物の調製】固体チタン化合物の調製法40は、特開平7-292029号公報の実施例1の方法に準じて行った。

【0094】即ち、窒素ガスで十分に置換され、攪拌機を具備した容量200mlの丸底フラスコにジエトキシマグネシウム10gおよびトルエン80mlを装入し、懸濁状態とした。次いで該懸濁溶液に四塩化チタン20mlを加えて、昇温し、80°Cに達した時点で、フタル酸ジ-n-ブチル2.7mlを加え、さらに昇温して110°Cとした。その後110°Cの温度を保持した状態で、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、90°Cのトルエン100mlで2回洗浄し、新たに四塩化チ

タン20m^lおよびトルエン80m^lを加え、100°Cに昇温し、2時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、40°Cのn-ヘプタン100m^lで10回洗净して、固体チタン化合物を得た。なお、この固体チタン化合物中の固液を分離して、固体分中のチタン含有率を測定したところ2.91重量%であった。

【0095】次いで実施例1と同様にして予備重合および本重合を行った。結果を表1、表2に示した。

【0096】実施例5~6

実施例1の本重合においてプロピレン成分の重合時間を3時間とした(実施例5)、また3.5時間とした(実施例6)以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0097】実施例7~8

実施例1のプロピレン-エチレン共重合成分の重合において供給するエチレン/プロピレンのガスをモル比で40/60とした(実施例7)、また45/55とした(実施例8)以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0098】実施例9

実施例1の本重合後のプロピレン洗净を行わなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0099】比較例1~2

実施例1の本重合で用いたジシクロベンチルジメトキシランの代わりにケイ酸エチルを使用し(比較例1)、またジフェニルジメトキシランを使用した(比較例2)以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表

*1、表2に示した。

【0100】比較例3

実施例1の本重合においてプロピレン成分の重合時間を1時間としプロピレン-エチレン共重合成分の重合時間を30分とした以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0101】比較例4

実施例1の本重合においてプロピレン成分の重合時間を1時間としプロピレン-エチレン共重合成分の重合時間を30分とし、本重合後のプロピレン洗净を行わなかった以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0102】比較例5

実施例1の本重合においてプロピレン成分の重合時間を1時間とした以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0103】比較例6

実施例1の本重合においてプロピレン-エチレン共重合成分の重合時間を10分とした以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0104】比較例7

実施例1のプロピレン-エチレン共重合成分の重合において供給するエチレン/プロピレンのガスをモル比で10/90とした以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表1、表2に示した。

【0105】

【表1】

表1

	ポリプロピレン成分		共重合成分		プロピレン-エチレン-ロタ共重合体					
	重合割合(wt.%)	mmn	p-xy可溶分(wt.%)	重合割合(wt.%)	エチレン含量(mol%)	重合倍率(g-PP/g-cat)	M I(g/10分)	エチレン含量(mol%)	[Si](ppm)	[Cl](ppm)
実施例1	85	0.988	0.4	15	60	67000	15.3	9.0	2.0	3.8
実施例2	84	0.986	0.4	16	59	65000	16.1	9.5	2.2	4.1
実施例3	85	0.988	0.4	14	58	68000	15.7	8.1	2.0	3.9
実施例4	86	0.993	0.3	14	64	89000	14.3	8.9	1.4	3.0
実施例5	83	0.988	0.4	17	60	81000	14.0	10.2	2.0	3.8
実施例6	84	0.988	0.4	16	60	64000	14.5	9.6	2.0	3.8
実施例7	85	0.988	0.4	15	70	86000	15.5	10.5	2.0	3.8
実施例8	85	0.988	0.4	15	75	66000	15.4	11.3	2.0	3.8
実施例9	85	0.987	0.4	15	68	67000	15.3	9.0	8.9	3.8
比較例1	84	0.939	3.2	16	63	34000	17.0	10.1	3.8	8.2
比較例2	84	0.955	2.2	16	59	53000	15.6	9.4	3.1	6.9
比較例3	85	0.987	0.4	15	60	21000	14.9	9.0	8.8	13.9
比較例4	85	0.986	0.5	15	60	21000	14.9	9.0	87.0	14.3
比較例5	67	0.988	0.4	33	60	27000	19.0	19.8	2.0	3.8
比較例6	98	0.988	0.4	2	60	59000	15.7	1.2	2.0	3.8
比較例7	85	0.988	0.4	15	18	66000	15.0	2.7	2.0	3.8

表2

	F m		荷重及び 温度		74.7°J衝撃強度			
	50,1 平均 (MPa)	変動 係数 (%)	50,1 平均 (°C)	変動 係数 (%)	50,1 平均 (kJ/m ²)	23°C	-20°C	変動係数 (%)
実施例1	1580	0.5	105	0.3	7.5	4.1	0.6	0.5
実施例2	1570	0.6	104	0.4	7.7	4.2	0.7	0.6
実施例3	1600	0.5	104	0.3	7.4	4.1	0.6	0.6
実施例4	1610	0.4	105	0.3	7.5	4.3	0.6	0.5
実施例5	1530	0.5	102	0.4	8.5	4.9	0.7	0.6
実施例6	1560	0.5	103	0.4	8.1	4.6	0.7	0.5
実施例7	1570	0.5	105	0.3	7.2	4.0	0.6	0.5
実施例8	1580	0.5	105	0.3	7.3	4.0	0.6	0.5
実施例9	1570	0.8	104	0.6	7.5	4.1	0.9	0.7
比較例1	1190	0.8	96	0.7	6.5	3.5	0.9	0.8
比較例2	1400	0.7	98	0.7	6.3	3.3	0.8	0.8
比較例3	1500	1.2	101	1.0	7.0	3.8	1.4	1.3
比較例4	1480	1.9	101	1.7	6.9	3.7	0.9	0.8
比較例5	1010	0.8	85	0.9	35.3	7.5	0.8	0.9
比較例6	1690	0.5	110	0.5	4.6	2.5	0.9	1.0
比較例7	1600	0.6	108	0.5	5.9	3.1	0.9	1.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)